

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-75486

(P2000-75486A)

(43)公開日 平成12年3月14日(2000.3.14)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
G 0 3 F 7/038	6 0 1	G 0 3 F 7/038	6 0 1
7/004	5 0 3	7/004	5 0 3 A
7/039	6 0 1	7/039	6 0 1
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平11-117013

(22)出願日 平成11年4月23日(1999.4.23)

(31)優先権主張番号 1 9 8 1 8 4 4 7 . 6

(32)優先日 平成10年4月24日(1998.4.24)

(33)優先権主張国 ドイツ (DE)

(71)出願人 390039413

シーメンス アクチエンゲゼルシャフト
SIEMENS AKTIENGESSEL
LSCHAFTドイツ連邦共和国 D-80333 ミュンヘン
ヴィッテルスバッハーブラッツ 2

(72)発明者 シュテファン ヒーン

ドイツ連邦共和国 91058 エルランゲン
フルター シュトラーセ 54

(72)発明者 ミヒャエル ゼバルト

ドイツ連邦共和国 91085 ワイゼンドルフ
ミッテルドルファー ヴェーク 14

(74)代理人 100075166

弁理士 山口 巖

(54)【発明の名称】 放射線感受性混合物

(57)【要約】

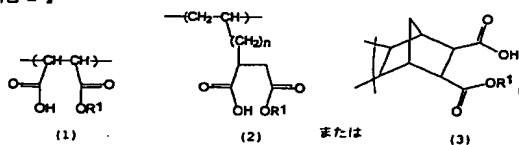
【課題】 照射及び熱処理後に水性現像可能でネガ又はポジ型像のいずれかを形成する放射線感受性混合物を提供し、また後続の工程でシリル化及び／又はアミノ官能性化合物で改変可能であるような構造を形成する。

【解決手段】 1～99モル%の分量の酸不安定性で耐加水分解性のポリマー成分(A)及び99～1モル%の分量の耐熱性ポリマー成分(B)、照射の際に酸を遊離させる放射線感受性化合物、溶媒、場合によっては添加剤を含む放射線感受性混合物を生成する。

【特許請求の範囲】

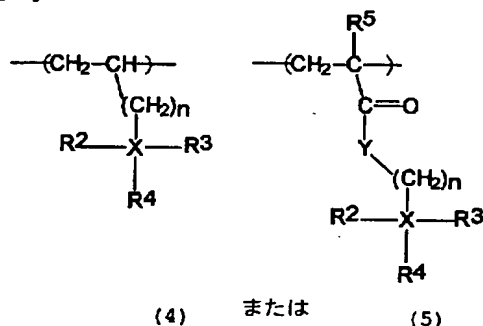
【請求項 1】 以下の成分、即ち以下の構造

【化 1】



の 1～99 モル%の分量の酸不安定性で耐加水分解性ポリマー成分 (A)、以下の構造

【化 2】



の 99～1 モル%の分量の耐熱性ポリマー成分 (B)

【式中 $n=0, 1, 2$ 又は 3 であり、 R_1 は第 3 級炭素原子を介して酸素原子に結合されている合わせて $4\sim 10$ 個の炭素原子を有する炭化水素基又は 2-テトラヒドロフラン基又は 2-テトラヒドロピラン基であり、 R_2, R_3 及び R_4 は一互いに独立して $C_1\sim C_6$ -アルキル又は $C_1\sim C_6$ -アルコキシ、 $C_6\sim C_{18}$ -アリール又は $C_6\sim C_{18}$ -アリールオキシ又は $C_6\sim C_{18}$ -アリール基及び $C_1\sim C_4$ -アルキレン基を有するアラルキルであり、 R_5 は H 又は $C_1\sim C_6$ -アルキルであり、 X は Si 又は Sn であり、 Y は O 又は NH である】、照射の際に酸を遊離する放射線感受性化合物、溶媒、場合によっては添加剤を含むことを特徴とする放射線感受性混合物。

【請求項 2】 放射線感受性混合物がイオン化合物、特にオニウム塩、又は非イオン性化合物、特にイミドスルホン酸エステルであることを特徴とする請求項 1 記載の放射線感受性混合物。

【請求項 3】 ポジ又はネガ型レリーフ構造を形成するために使用されることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の放射線感受性混合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は放射線感受性混合物並びにこの放射線感受性混合物を使用してポジ又はネガ型レリーフ構造を形成する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 工業的に大規模に半導体デバイスを構造

化する場合、ベースポリマー及び光活性（放射線感受性）成分から成る感光性混合物、いわゆるフォトレジストが使用される。その際まずフォトレジストの層を構造化すべき基板上に形成し、この層内に適当な露光装置でマスク像を投射する。この光活性成分の光化学的变化により層内に潜像が形成される。フォトレジスト系の（ポジ又はネガ）のトナリティ（tonality）に応じて場合によっては熱処理により潜像の露光又は未露光範囲が適当な現像剤により溶出（現像）される。こうして得られたフォトレジスト層中のレリーフ構造はマスクのポジもしくはネガ像を示し、エッチング耐性マスクとして適当なエッチング媒質により基板の構造化に使用される。例えばポジ型フォトレジストの無水物基含有ポリマーとして欧州特許出願公開第 0388484 号明細書に記載されているように、良好な構造化特性を有するフォトレジストの重要な前提条件は、とりわけ露光波長におけるベースポリマーの高い透明性にある。

【0003】「Proc. SPIE」第 2724 巻（1996 年）、第 296～307 頁には 1, 2-ジカルボン酸半エステル構成単位を有するベースポリマーを水性処理可能なネガ型フォトレジストに使用することが記載されている。その際ポリマー及び光酸、即ち露光時に強酸を遊離する化合物から成る層を、構造化露光後に熱処理し、その際露光された範囲に酸との触媒作用により無水物基が形成される。その後水性現像時に選択的に未露光範囲が溶出される。上記の形式のポリマーでは、使用されるエステル基が酸による触媒作用では遊離した 1, 2-ジカルボン酸成分に移行することができないため、ポジ型構造の形成はもちろん不可能である。

【0004】半導体基板の非平坦性及び高反射性のゆえに微細構造化の場合に二層法が使用される。その際基板上にはまず平坦かつ吸収性のポリマー層が形成され、これは薄いフォトレジスト層（トップレジスト）用の基板の作用をする。このフォトレジスト層は理想的な露光条件（平坦かつ光吸収性の下層、即ち薄層は焦点深度以内に鮮明な転写を保証する）下に露光可能である。現像後ポジもしくはネガ型構造が最高の解像度でトップレジスト中に得られる。これらの構造は欧州特許出願公開第 0395917 号明細書に記載されているように別の湿式化学工程でシリル化され、即ちシリコン含有反応試薬を介してシリコンは化学的作用によりベースポリマーに結合される。同時にこれらの構造は調整可能に横方向に拡大される。それによりトップレジスト構造を異方性酸素プラズマ中で平坦化ポリマー層に転写することができ、高いアスペクト比及び最高の解像度の構造を得ることが保証される。その際シリル化可能なトップレジストにとって重要な前提条件は、欧州特許出願公開第 0388484 号明細書に無水物基含有ポリマーについて記載されているように、反応基を有するベースポリマーの使用にある。

【0005】いわゆるTSI (Top Surface Imaging=最上表面結像) 法は二層法と同様の

利点を有するが、しかし付加的に処理法を簡単にする利点も提供する。その際半導体基板上にまず感光性のフォトレジスト層が施される。次いで構造化露光時に表面

(最上表面) 内だけに潜像が形成される。この潜像は露光後に直ちにトナリティに応じて露光された範囲 (ネガ) 又は未露光範囲 (ポジ) を、例えば欧州特許出願公開第0394740号及び欧州特許出願公開第0492256号明細書に記載されているようにしてシリル化される。本来の現像は異方性酸素プラズマ中で行われ、その際高いアスペクト比及び高い解像度の構造が得られる。シリル化可能のフォトレジストにとって重要な前提条件は、例えば欧州特許出願公開第0388484号明細書に無水物基含有ポリマーに関して記載されているように、反応基を有するベースポリマーの使用にある。

【0006】いわゆる化学的に補強されたフォトレジスト (例えば米国特許第4491628号明細書参照) の場合僅かな露光線量でイオン性又は非イオン性の光活性造酸物から成るフォトレジスト層中に光化学により僅少量の酸が形成される。この酸はその後の熱処理 (PEB=Post Exposure Bake=露光後熱処理) 時にポリマーの保護基の触媒による分離を生じさせ、同時に現像に必要な疎水性から親水性への転換を生じさせる。アルカリ現像剤中での現像により、露光された親水性の範囲が溶出され、マスクのポジ型像が得られるのに対し、有機性溶媒を現像剤として使用した場合には未露光の疎水性の範囲が溶出され、ネガ型像が得られる。酸不安定性の保護基としては特に α -ブトキシカルボニルマレインイミド基 (欧州特許出願公開第0492253号明細書参照)、 α -ブチルエステル基 (欧州特許出願公開第0494383号明細書参照) 及び α -ブトキシカルボニルオキシシクロール基 (米国特許第4491628号明細書参照) が使用される。

【0007】従って従来公知のフォトレジスト材料、即ち放射線感受性混合物の場合、水性アルカリ性現像剤で露光範囲又は未露光範囲が溶出される。相応するネガ型像は有機性溶媒の使用により形成することができる。しかしこの選択は実際には使用できない。それというのもそれによりウェハを製造する場合確実に多大の技術的出費と結び付くからである。従ってレジスト材料のデュアル・トナリティ (dual tonality) にはこれまで2種類 (水性又は有機性) の異なる現像剤を必要とする。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、照射及び熱処理後に一方では水性現像可能であり、他方ではネガ又はポジ型像のいずれかを形成する放射線感受性混合物を提供することにある。更にその際特に後続の工程でシリル化及び/又はアミノ官能性化合物で改変可能で

(3)

特開2000-75486

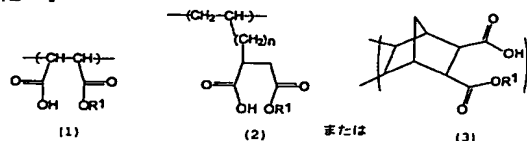
4

あるような構造を形成することにある。

【0009】

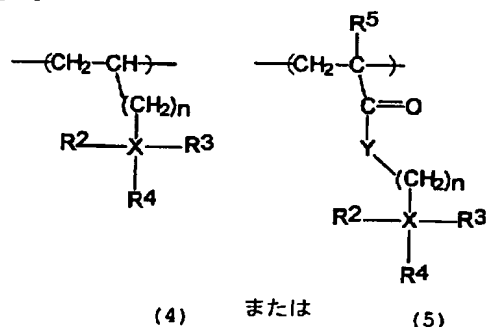
【課題を解決するための手段】この課題は本発明により、次の成分、即ち以下の構造

【化3】



の1~99モル%の分量の酸不安定性で耐加水分解性ポリマー成分 (A)、以下の構造

【化4】



の99~1モル%の分量の耐熱性ポリマー成分 (B)

【式中n=0、1、2又は3であり、R¹は第3級炭素原子を介して酸素原子に結合されている合わせて4個~10個の炭素原子を有する炭化水素基又は2-テトラヒドロフラニル基又は2-テトラヒドロピラニル基であり、R²、R³及びR⁴は互いに独立してC¹~C⁶-アルキル又はC¹~C⁶-アルコキシ、C⁶~C¹⁸-アリール又はC⁶~C¹⁸-アリールオキシ又はC⁶~C¹⁸-アリール基及びC¹~C⁴-アルキレン基を有するアラルキルであり、R⁵はH又はC¹~C⁶-アルキルであり、XはSi又はSnであり、YはO又はNHである】

照射の際に酸を遊離させる放射線感受性化合物、溶媒、場合によっては添加剤を含む放射線感受性混合物により解決される。

【0010】本発明による放射線感受性混合物、即ちフォトレジストは、酸不安定性基を有する少なくとも1個のベースポリマー、少なくとも1個の光活性化合物及び場合によっては他の添加物、即ちシクロヘキサノン、乳酸エチル又はプロピレングリコール酢酸モノメチルエーテルのような慣用のフォトレジスト溶媒に入れた添加剤の溶液から成る。酸不安定性基の特徴は1、2-ジカルボン酸半エステル成分であることにある。これらの基は基板への高い接着性を保証し、ポジ及びネガ型のフォトレジスト構造の形成を可能にする。

【0011】即ち驚くべきことには、本発明によるこの

フォトレジストで一熱処理（焼き鈍し）の仕方により一ネガ又はポジ型像のいずれかを形成（デュアル・トナリティ）できることが発見された。その際この原理は、平均溶解度（平均極性）を有する材料から出発して、一方では疎水性のまた他方では親水性のレジスト層を得ることにある。これは 1, 2-ジカルボン酸半エステル群族を有する酸不安定性ポリマーを有するフォトレジストの使用により可能となる。

【0012】この処理の実施により、特にコハク酸-モノ-*t*-ブチルエステル基であるジカルボン酸半エステル群族から、ジカルボン酸又はジカルボン酸無水物基のいずれか、即ちコハク酸構造又は無水コハク酸構造のいずれかが形成される。2つのプロセスは酸の接触反応により実施可能である。この場合その熱活性化バリアは明らかに低下される。

【0013】これらのジカルボン酸改質ポリマーは塩基の水性現像剤中に極めて良好に溶解し、それに対して無水物官能基は原料に比べて溶解を妨げる作用をする。これは化学的に以下のように説明することができる。例えばイソブテンの型の基 R1 の分解はジカルボン酸構造単位を生じる。これは（塩基性）水性溶媒での現像時にポジ型像を生じさせる明瞭な親水性を伴う。水の分離下に無水物構造を環化するとレジスト材料の極性転換が生じる。このようにして水性アルカリ性現像剤でネガ型構造を形成することができる。更に高温での熱処理により、場合によっては全面露光と併せてレジスト中の無水物官能基の分量を高めることができ、それにより例えばアミノ官能性化合物で別の機能を達成することができる。

【0014】このフォトレジストの処理法は普通の処理ラインにある既存の装置を必要とするに過ぎない。基板をフォトレジストで被覆するには遠心分離及び引続いてのホットプレート上での 100~180℃、特に 120~160℃の温度で 30~240 秒以内で乾燥することにより行われる。温度及び時間はこの乾燥工程では一般にベースポリマーがその組成を変化することのないように選択される。しかしこの処理工程で既に材料を熱分解するようにしてもよい。その際加水分解安定性の 1, 2-ジカルボン酸半エステル前駆体中における無水物含有量は所望に調整される。

【0015】乾燥後照射は特に深紫外線で、例えば 248 nm で、しかし場合によっては 193 nm でも或いは電子線でも行われる。引続きトナリティに対して標準的な熱処理（PEB）が行われる。選択される PEB 温度及び時間が、水性塩基性現像剤によりポジ又はネガ型像を得られるかどうかを決定する。ポリマーに付加的な遊離カルボン酸基が発生することが溶解度を高める作用をするため、低温、即ち 140℃ 以下及び短時間ではポジ型像が得られる。高い PEB 温度、即ち 140℃ 以上及び長い反応時間ではネガ型像が形成される。これは付加的無水物官能基の形成から生じることである。ネガ型像

の場合ポリ型像に比べて同じ現像剤濃度で比較的長い現像時間を必要とする。

【0016】本発明によるフォトレジストは放射線感受性化合物として有利にはイオン性又は非イオン性化合物を有する。イオン化合物はオニウム塩、特にヨウドニウム塩又は硫酸塩、好適にはスルホニウム塩のアニオンが有利である。非イオン性化合物はイミドスフホン酸エステルが有利であるが、しかし例えばピログロール誘導体を使用することもできる。

【0017】本発明による放射線感受性混合物に場合によっては添加される添加剤は例えば染料、流れ調性剤、酸捕獲剤、即ち塩基性化合物又は安定化剤であってもよい。

【0018】上記の形式のポリマーはドイツ連邦共和国特許出願公開第 19818446 号明細書の対象である。これらのポリマーでポリマー成分（A）及び（B）の分量は互いに合わせて 100 モル%とする。ポリマーの成分（A）の分量は 5~50 モル%であると有利である。基 R1 は例えば *t*-ブチル基（-C(CH₃)₃）、*t*-ペンチル基（-C(CH₃)₂-C₂H₅）又は 1-アダマンチル基（-C₁₀H₁₅）であってもよい。ポリマー成分（B）の主な特徴は通常その金属成分、即ちシリコン（Si）もしくは錫（Sn）の存在にある。

【0019】これらのポリマーは、構造単位（1）もしくは（2）及び（3）に相応して鎖位又は側位にジカルボン酸半エステル群族を有する。成分（A）及び（B）から成る鎖位の群族を有するポリマーは例えば無水マレイン酸コポリマーを *t*-ブタノールと反応させることにより生成可能である。しかし 1, 2-ジカルボン酸-モノ-*t*-ブチルエステル群族はフマル酸-又はマレイン酸-モノ-*t*-ブチルエステルの単独又は共重合によってもポリマーに組み込み可能である。

【0020】側位、即ちポリマーの主鎖に直接結合せずに主鎖の外側にある 1, 2-ジカルボン酸半エステル基を有するポリマーは、例えば 1-アルキル-2-（3-アルキレン-無水コハク酸）-エチレンの単独重合もしくは共重合によって及び引続いての *t*-ブタノールとの反応によって又は 1-アルキル-2-（3-アルキレン-コハク酸-モノ-*t*-ブチルエステル）-エチレンの単独重合によって得ることができる。構造単位（3）の場合 1, 2-ジカルボン酸半エステル群族は更にノルボルニル基を介してポリマーの主鎖に結合されている。

【0021】ポリマーの製造には一般に成分（A）のモノマーを成分（B）の電子の豊富なモノマーと共重合する。この共重合により一方では高い歩留まりでポリマーを得ることができ、他方ではこのようにしてポリマーの物理的特性を調整することができる。従って例えば一定の Si 含有量を実現することができる。これらのポリマーはまた更に別の耐熱性ポリマー成分（C）及び/又は

ポリマーの後処理を可能にする反応基を有するポリマー成分(D)を有する。

【0022】深紫外線、特に248nmで高い感光性を有する本発明によるフォトレジストは、例えば50モル%の1, 2-ジカルボン酸-モノ-*t*-ブチルエステル群族と50モル%のアリルトリメチルシラン群族を有するコポリマーをトリフェニルスルホニウム-トリフルオルメタンスルホン酸塩(光活性造酸物として)と共にシクロヘキサノンに溶解することにより得られる。

【0023】

【発明の実施の形態】本発明を実施例に基づき以下に詳述する。

【0024】例 1

1, 2-ジカルボン酸-モノ-*t*-ブチルエステル類を有するコポリマーの生成

無水マレイン酸及びスチロールの交互するコポリマー50重量部を乾燥テトラヒドロフラン50重量部を入れた溶液を室温で激しく攪拌しながら少量ずつ乾燥テトラヒドロフランに入れたカリウム-*t*-ブチル酸塩の10%溶液250重量部と混合する。次いでこの反応混合物を30分間50℃に加熱し、その後室温に冷却する。生じたゲルを氷酢酸25重量部と混和する。その際得られた透明な溶液を攪拌下に水1000重量部に滴下し、沈殿物を濾過し、引続きこの無色のポリマー粉末を50℃で24時間真空中で乾燥する。

【0025】例 2

1, 2-ジカルボン酸-モノ-*t*-ブチルエステル類を有するコポリマーの生成

t-ブチル-*f*マール酸塩8重量部(「J. Heterocyclic Chem.」第32巻(1995)第1309~1315頁に記載の方法により生成)をアリルトリメチルシラン5.7重量部及びアゾビスノブチロニトリル0.08重量部と共に酢酸エチル15重量部に溶かす。この溶液を24時間加熱して沸騰させ、その後室温に冷却する。このポリマー溶液を石油エーテル(沸騰範囲60~80℃)に滴下し、引続き濾過し、50℃で24時間真空中で乾燥することにより無色のポリマー粉末10重量部を得る。

【0026】例 3

深紫外線での露光用高感受性フォトレジストの生成

例2に相応して製造されたポリマー7重量部をトリフェニルスルホニウム-トリフルオルメタンスルホン酸塩1重量部と共にシクロヘキサノン92重量部に溶かす。次いで得られた溶液を0.2μmの超微細フィルタで濾過する。その際深紫外線、例えば248nm又は193nmでの露光にそのまま使用できるフォトレジスト溶液が得られる。

【0027】例 4

加水分解安定性の前駆体から成る無水物基含有フォトレジストの生成

プロピレングリコール-酢酸モノメチルエーテル75重量部に入れたノボラック25重量部の溶液を3500回転/minでの遠心分離及び引続き230℃/30分間循環炉中で加熱して、厚さ1μmの光吸収性層を得る。この層上に、例3に準じて生成されたフォトレジスト溶液を4500回転/minの遠心分離及びホットプレート上で180℃/120秒間乾燥することにより厚さ0.3μmの無水物基含有感光性フォトレジスト層を施す。

10 【0028】例 5

無水物基含有ポジ型フォトレジスト構造の製造(二層法)

プロピレングリコール-酢酸モノメチルエーテル75重量部に入れたノボラック25重量部の溶液を3500回転/minで遠心分離し、引続き230℃/30分間循環炉中で加熱し、厚さ1μmの光吸収性層を得る。この層上に、例3に準じて生成されたフォトレジスト溶液を4500回転/minで遠心分離し、ホットプレート上で100℃/60秒間乾燥することにより厚さ0.3μm感光性フォトレジスト層を施す。次いでこの層上に248nm投影露光装置により20mJ/cm²の線量で0.5μmラスタにウェブ/トレンチ構造を含むマスク像を投射する。引続きホットプレート上で130℃/60秒間熱処理する。この層を更に0.01Nのテトラメチル水酸化アンモニウム現像剤で60秒間パドル法で現像し、引続き190℃/120秒間ホットプレート上で熱処理する(無水物の形成)。0.5μmラスタ中に高さ0.3μmのウェブ/トレンチ構造が得られる。

【0029】例 6

30 無水物基含有ネガ型フォトレジスト構造の製造(二層法)

プロピレングリコール-酢酸モノメチルエーテル75重量部に入れたノボラック25重量部の溶液を3500回転/minで遠心分離し、引続き230℃/30分間循環炉中で加熱し、厚さ1μmの光吸収性層を得る。この層上に、例3に準じて生成されたフォトレジスト溶液を4500回転/minで遠心分離し、ホットプレート上で100℃/60秒間乾燥することにより厚さ0.3μmの感光性フォトレジスト層を施す。次いでこの層上に248nm投影露光装置により20mJ/cm²の線量で0.5μmラスタ中にウェブ/トレンチ構造を含むマスク像を投射する。引続きホットプレート上で170℃/60秒間熱処理する(明視野での無水物形成)。この層を更に0.26Nのテトラメチル水酸化アンモニウム現像剤で60秒間パドル法で現像する。0.5μmラスタ中に高さ0.3μmのウェブ/トレンチ構造が得られる。

【0030】例 7

シリル化され乾燥して現像された構造の製造(二層法)

50 例5もしくは例6に準じて製造されたフォトレジスト構

造を水 1 重量部及びイソプロパノール 5 重量部から成る混合物に入れたビスアミノオリゴジメチルシロキサン
の 2.5% 溶液（重量部）で 60 秒間パドル法でシリル
化し、100℃/60 秒間ホットプレート上で乾燥す

る。このシリル化構造をプラズマエッチング装置内で異
方性酸素プラズマによりその下にある光吸収性層に転写
する。急峻な側面を有する 0.5 μm ラスタ中に高さ
0.3 μm のウェブ/トレンチ構造が得られる。